

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria dell'Energia

**«Strategie di gestione dell'elettrolita per  
massimizzare la capacità di batterie a flusso di  
vanadio»**

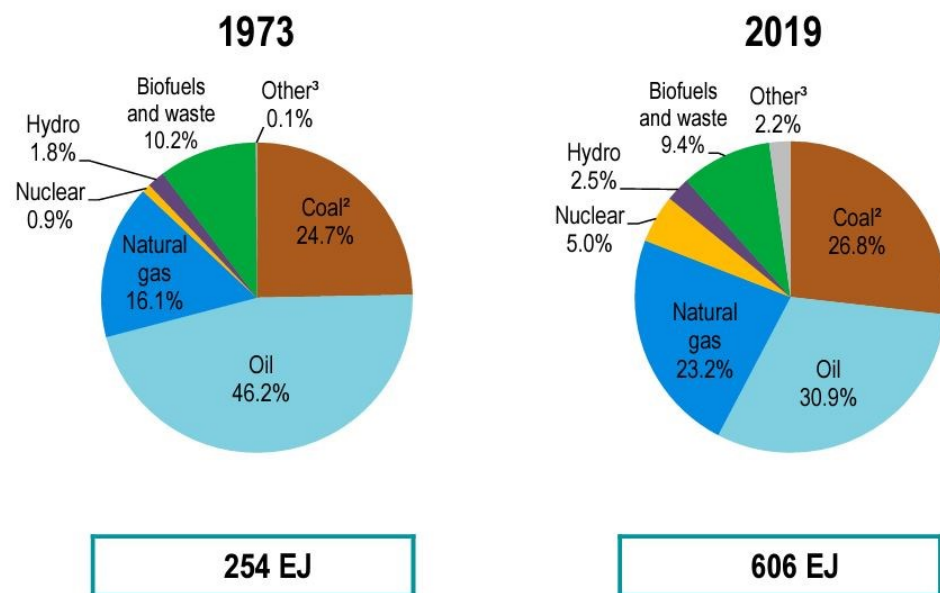
Tutor universitario: Prof. Andrea Trovò

Laureanda: Mariavittoria Rosa

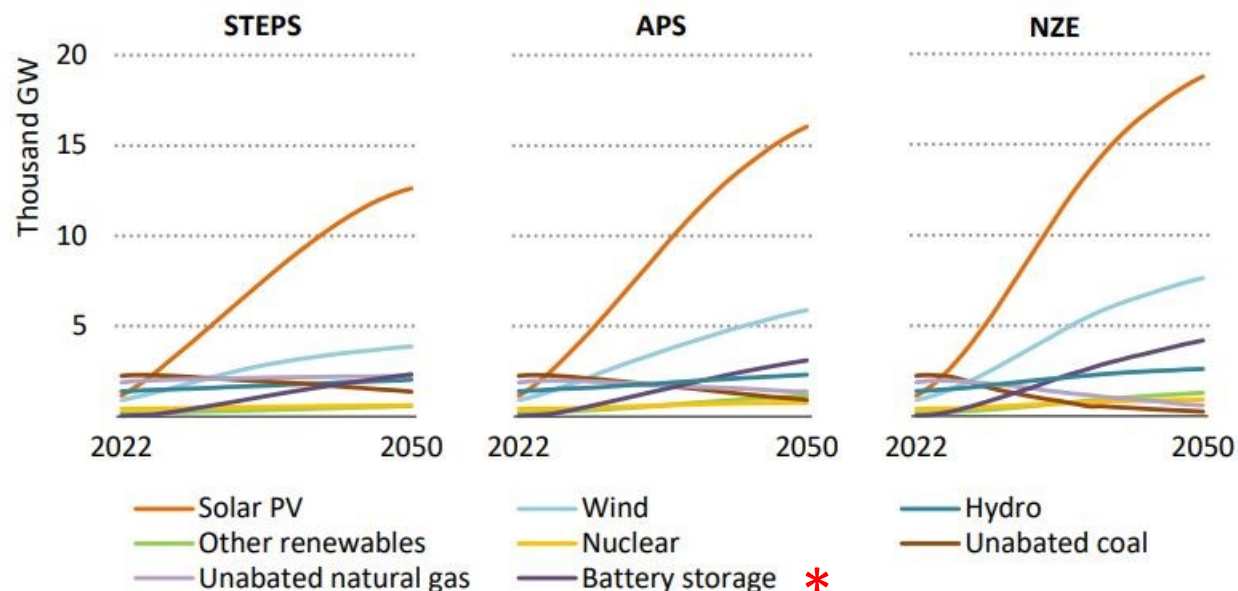
Co-Tutor universitario: Dott. Giacomo Marini

Padova, 14/03/2024

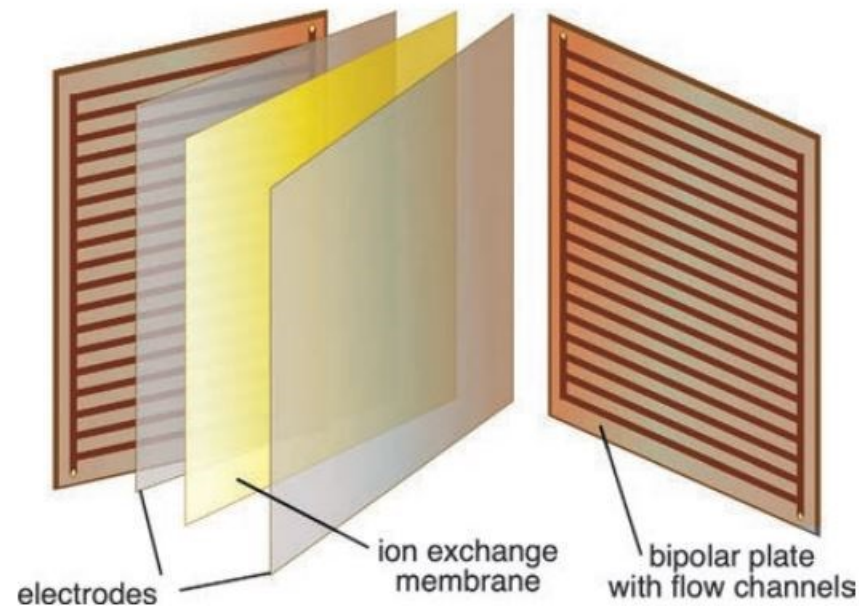
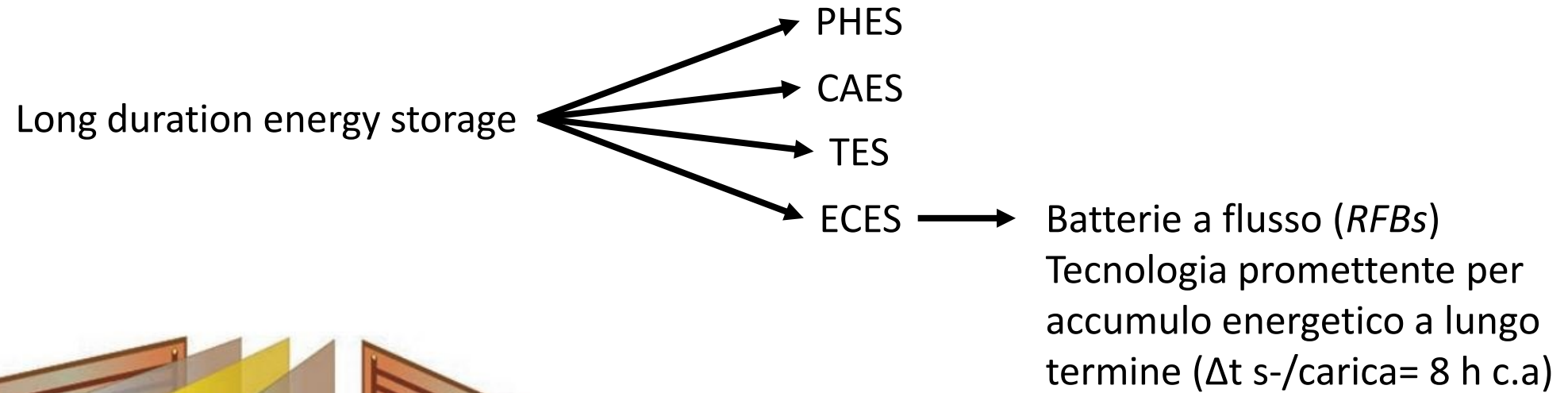
La tendenza a prediligere fonti energetiche «pulite» è sempre più marcata, in risposta alla crisi climatica globale.



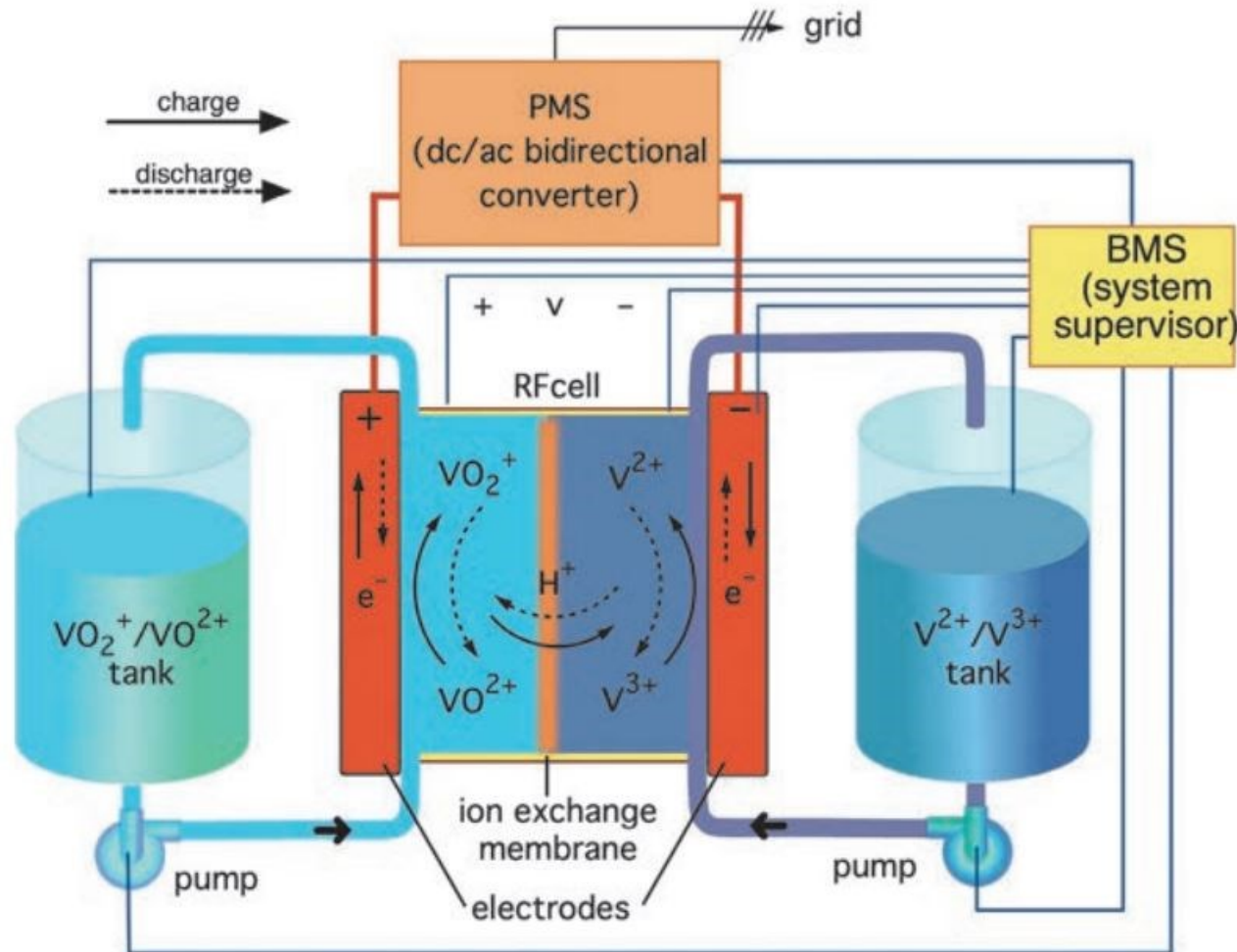
Al 2022, della totale energia elettrica prodotta, il 36% proveniva da carbone, il 30% da fonti rinnovabili e il 20% da gas naturale



CRITICITÀ DELLE FONTI RINNOVABILI: INTERMITTENZA, IMPREVEDIBILITÀ, INSTABILITÀ RETE \*

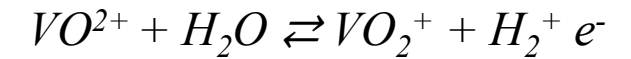
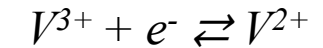


Nelle applicazioni reali più celle vengono poste in serie a formare un reattore (detto stack).



## Reazioni

Elettrodo negativo  
Elettrodo positivo



## PRO:

- Capacità e potenza disaccoppiate
- Reversibili
- Autoscarica praticamente nulla
- Rapide risposte a variazione di carico
- Non si deteriorano se inutilizzate per lunghi periodi

## CONTRO:

- Bassa densità energia
- Sensibilità alla temperatura (5-35°C)
- Vanadio è CRM

## *Fenomeni parassiti nelle VRFB*

Possiamo identificare due tipi di sbilanciamento:

- **Sbilanciamento stechiometrico**: è dovuto al crossover del Vanadio attraverso la membrana. Consiste nell'autoscarica della cella o nella diluizione di un elettrolita rispetto a un altro. → remix classico o bypass
- **Sbilanciamento ossidativo/riduttivo**: è causato dall'evoluzione dell'idrogeno e dall'ossidazione di  $V^{2+}$  a contatto con l'aria. Risulta nella variazione dello stato di ossidazione medio complessivo. → metodi elettro-/chimici

In questo elaborato si vogliono analizzare i fenomeni parassiti che deteriorano la capacità di una batteria a flusso di Vanadio e verificare le strategie per contrastarli.

A partire da una analisi teorico-matematica esposta in seguito, si studia l'azione congiunta dei due sbilanciamenti al fine di intraprendere la corretta azione di ribilanciamento.

Verranno prese in considerazione le prove svolte nel laboratorio EESCoLab dell'Università di Padova, che si focalizzano sull'andamento della capacità della batteria in relazione a diverse condizioni operative

$$SoC = \frac{Q}{Q_M} = \frac{\min\{M_2, M_5\}}{\min\{M_2, M_5\} + \min\{M_3, M_4\}}$$

$$SoH = \frac{Q_M}{Q_M^N} = \frac{\min\{M_2, M_5\} + \min\{M_3, M_4\}}{M_t/2}$$

$$\Delta m = \frac{(M_4 + M_5) - (M_2 + M_3)}{M_t/2}$$

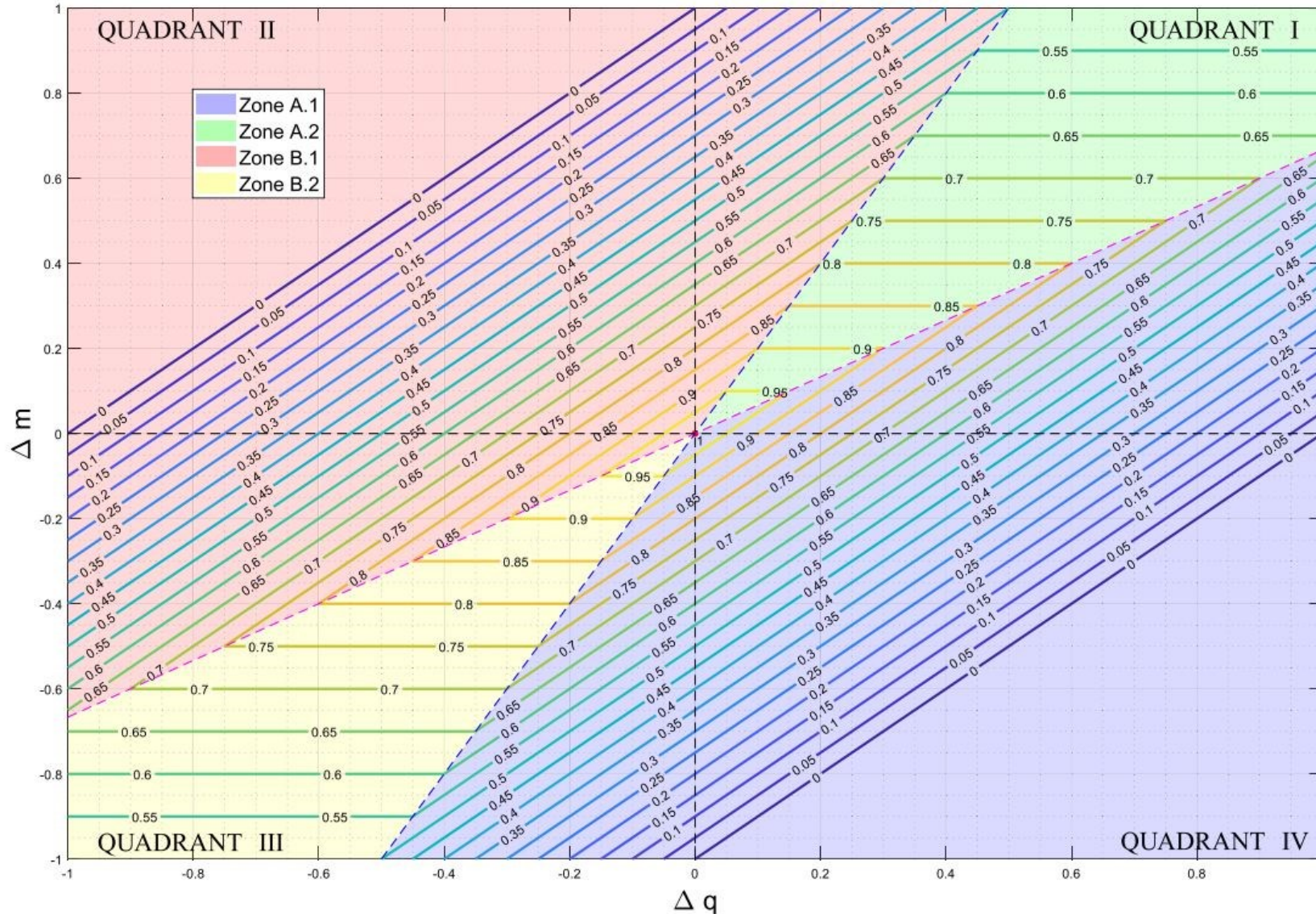
$$\Delta q = 2 \times (AOS - 3,5)$$

$\Delta m > 0$  indica un crossover verso la semicella positiva.

$\Delta q > 0$  indica uno sbilanciamento ossidativo.

Dopo un remix classico la capacità della batteria dipenderà solo da  $\Delta q \rightarrow SoH_r = 1 - |\Delta q|$

Esprimendo SoH tramite  $\Delta m$  e  $\Delta q$  otteniamo:



$\Delta q$  e  $\Delta m$  hanno effetti diversi a seconda dell'area del grafico in cui avvengono.

È possibile calcolare un  $\Delta m$  ideale che massimizzi la capacità della batteria.

$$\Delta m_{\text{optimal}} = \frac{2}{3} \Delta q$$

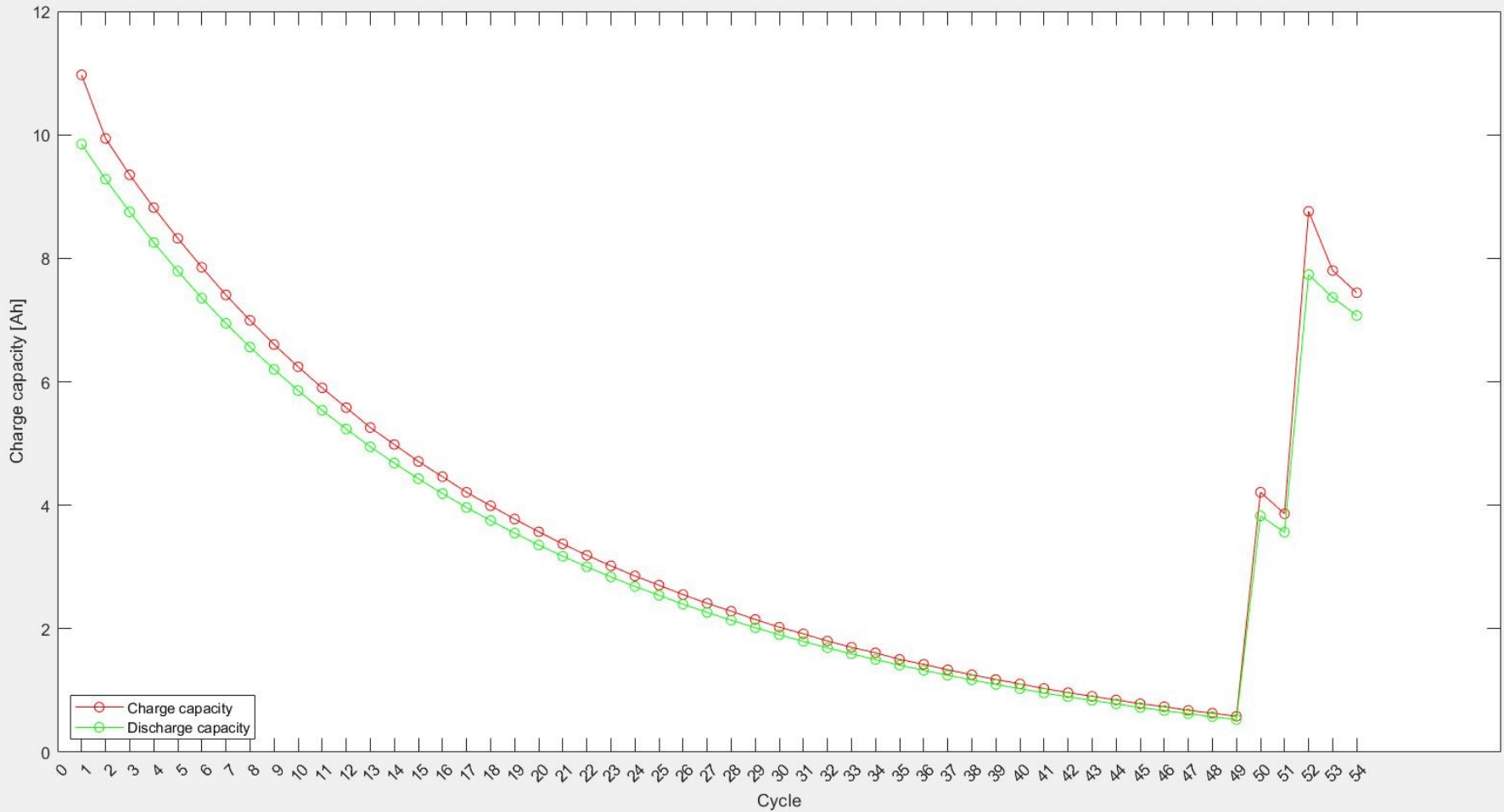
Dopo un remix ottimale



$$SoH_r = 1 - \frac{1}{3} \Delta q$$



## Degradazione forzata dell'elettrolita



49° ciclo:

Vneg= 360 ml c.a

Vpos= 240 ml c.a

SoH=5,3%

Sbilanciato verso lato neg

Remix classico:

SoH=36%

$\Delta q=1-SoH=0,64$

Remix ottimale:

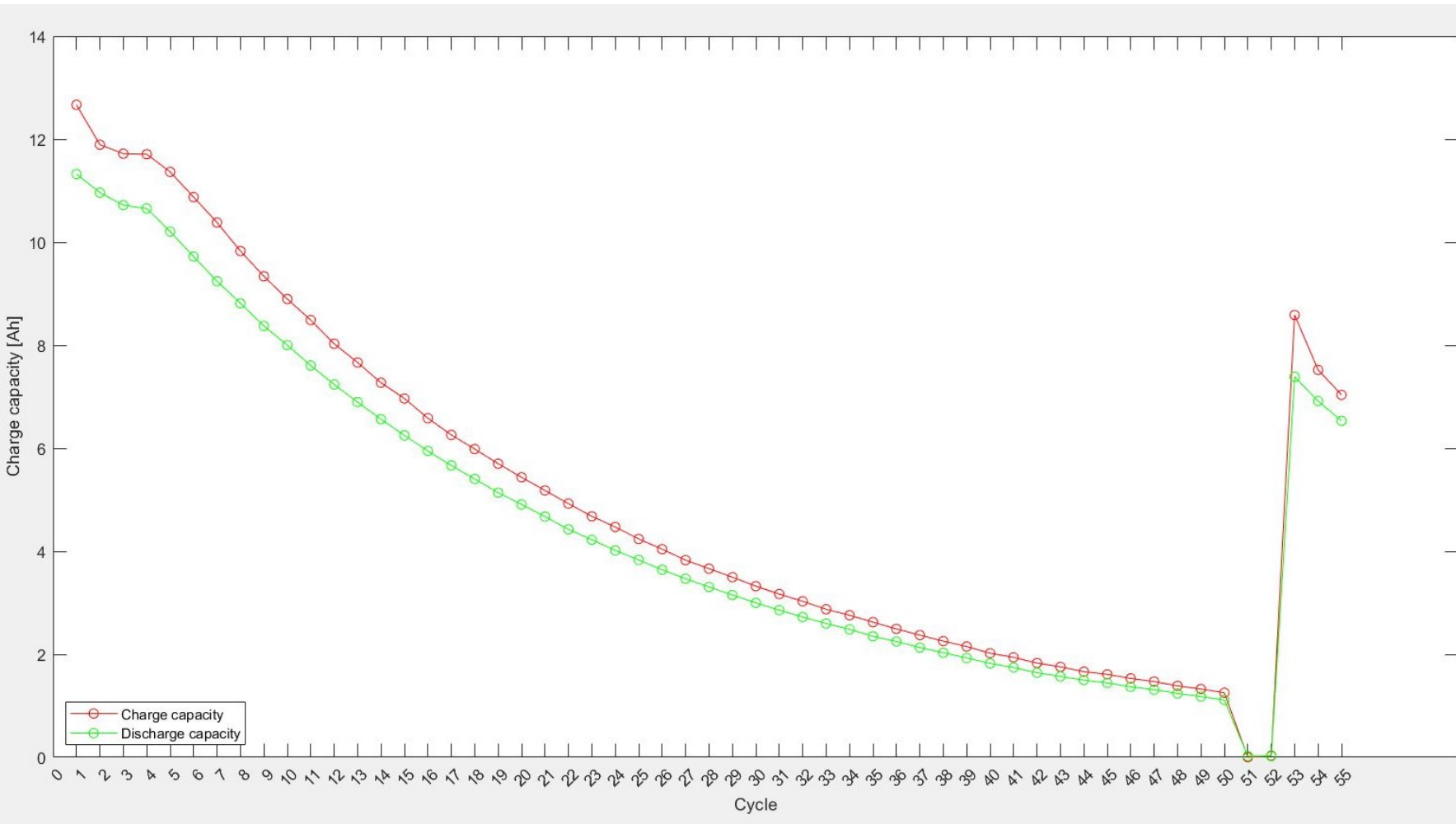
$\Delta m^*=2/3 \Delta q=0,43$

$$\Delta m^* = \frac{V_{pos}-V_{neg}}{V_{tot}/2}$$

$V^*=V_{pos}-V_{neg}=129 \text{ ml}$

SoH=78,6%

Remix ottimale permette un ulteriore recupero del  $(78,6-36)=42,6\%$



50° ciclo:  
V<sub>neg</sub>=V<sub>pos</sub>=0  
SoH=9,8%

Remix classico:  
SoH=0%  
 $\Delta q = 1 - \text{SoH} = 1$

Remix ottimale:  
 $\Delta m^* = \frac{2}{3}$   $\Delta q = 0,67$   
$$\Delta m^* = \frac{V_{pos} - V_{neg}}{V_{tot}/2}$$
  
V\* = V<sub>pos</sub> - V<sub>neg</sub> = 194 ml  
SoH=65,3%

**Il remix totale risulta controproducente** → intuibile dal grafico di SoH

*Bypass chiuso, regolazione attiva della pressione con valvola posta all'uscita della cella, portata=36 ml/min*

Obiettivo: indurre un crossover per restare sempre sulla linea di capacità massima  $\Delta m^* = 2/3 \Delta q$

$\Delta p = 150$  mbar

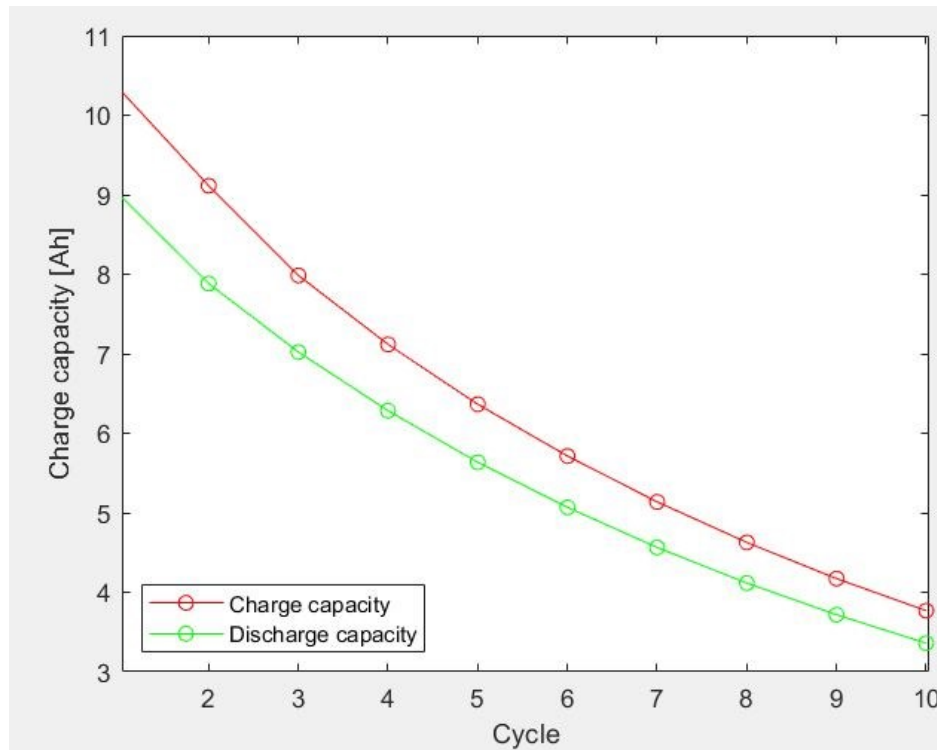
**La membrana è stata danneggiata.**

Consistente riduzione dell'efficienza coulombica  
Capacità iniziali di carica e scarica :10,33 Ah e 9 Ah

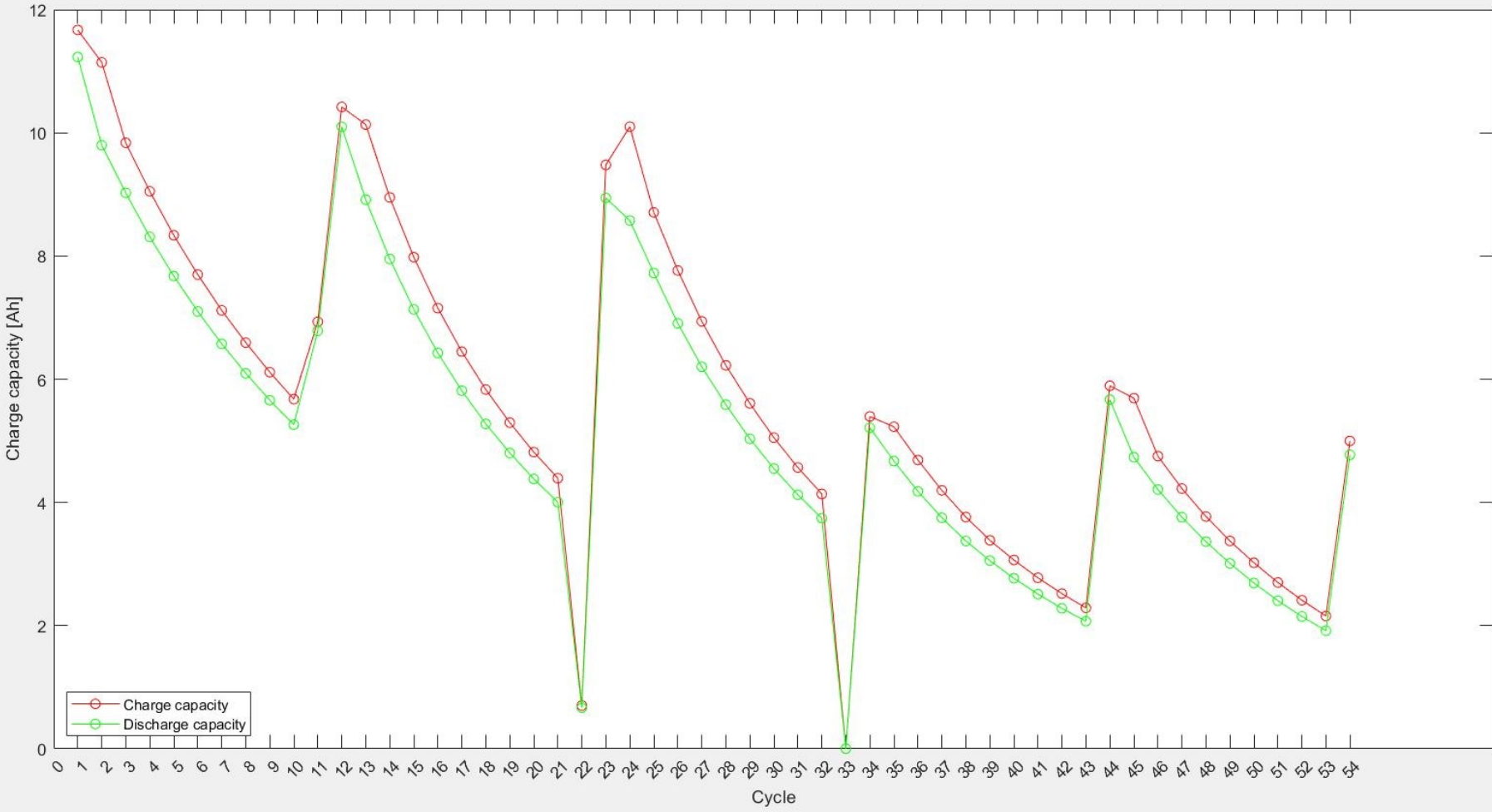
VS

test 2 :12,67 Ah e 11,33 Ah

Dopo aver sostituito la membrana il comportamento è tornato nella norma.



*Bypass chiuso, viene aperto solo in fase di remix. Azoto impiegato nel primo ciclo di ogni iterazione e durante i remix.*



Capacità di carica e scarica iniziali : 11.67 Ah e 11.23 Ah inferiori a test 2 → crossover

Nella 2° e 3° iterazione remix totale dannoso per il sistema

valore medio capacità maggiore del test 2: 5,763 Ah VS 5,157 Ah

efficienza energetica compresa tra 60-70%

**Performance migliori rispetto a test 2**

I fenomeni parassiti, se non contrastati possono provocare cali importanti della capacità.

Si è accertata l'attendibilità dei modelli matematici proposti per l'analisi dei due sbilanciamenti congiunti.

Tra le strategie di prevenzione il remix classico si è dimostrato essere controproducente in alcune condizioni.

Il remix ottimale, al contrario, si è distinto per i suoi effetti benefici e per la sua prevedibilità, dimostrandosi anche più efficace del remix totale.

Per quanto riguarda l'induzione del crossover, invece, non si sono ottenuti i risultati sperati.

Un futuro raggiungimento di questo obiettivo consentirebbe di mantenere la capacità della batteria sempre più prossima al valore massimo ottenibile con un dato sbilanciamento ossidativo.